

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158751

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C22B 7/00

C22B 23/00

H01M 10/54

(21)Application number : 08-316532

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD  
SONY CORP

(22)Date of filing : 27.11.1996

(72)Inventor : ABE ISAO  
TOMIOKA DAIZO  
YAMAHIRA TAKAYUKI

## (54) METHOD FOR RECOVERING VALUABLE METAL FROM USED LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make it possible to recover valuable metals, such as Co and Ni, at a good yields by roasting used lithium secondary batteries, then pulverizing and sieving these batteries, mixing the valuable metal concentrate which is the minus sieve thereof with a calcium compd., melting the mixture and removing the formed slag.

**SOLUTION:** The used lithium secondary batteries are roasted at about 350 to 1000°C, by which org. materials are decomposed, burned or evaporated and are removed. The roasted matter is pulverized and is sieved by using a sieve below about 3350µm. The primary valuable metal concentrate represented by Co and Ni is obtd. as the minus sieve. This concentrate is mixed with the Ca component, such as calcium hydroxid and is heated to a temp. above the temp. at which the metal components in the concentrate melt. The Al contained as an impurity in the melt is removed into the slag and the metals (the alloys of the valuable metals) are recovered as the secondary valuable metal concentrate. At this time, the Al of the impurity is oxidized and is brought into reaction with the CaO component in the Ca compd., by which the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO slag having a low m.p. and good flow property is formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3563897

[Date of registration]

11.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The process which roasts a used lithium rechargeable battery and obtains a roast object, the process which grinds this roast object and obtains a grinding object, and this grinding object are sifted out. Mix with a lime compound the process which obtains a primary valuable metal concentrate as a minus sieve, and this primary valuable metal concentrate, then fuse, and the slag which this generates is removed. The recovery approach of the valuable metal from a used lithium rechargeable battery which consists of a process which collects metal as a secondary valuable metal concentrate.

[Claim 2] Roast is the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery according to claim 1 performed at 350-1000 degrees C.

[Claim 3] Grinding is the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery according to claim 1 or 2 performed so that a nominal dimension may sift out at the following sieving process, a valuable metal may sift out by JIS-Z8801 standard sieve 3350 micrometers or less and it may be contained in a minus sieve with a sufficient sex.

[Claim 4] Sieving is the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery according to claim 1, 2, or 3 which a nominal dimension performs by JIS-Z8801 standard sieve 3350 micrometers or less so that a valuable metal may be contained in a minus sieve with sieving nature respectively sufficient [ iron ] to a plus sieve.

[Claim 5] The lime compound which mixes a primary valuable metal concentrate is the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery according to claim 1 to 4 which are one sort chosen from from among CaO and calcium (OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>, or two sorts or more of mixture.

[Claim 6] The lime compound which mixes a primary valuable metal concentrate is the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery according to claim 1 to 5 which is 0.3 to 0.7 times the aluminum molar quantity which the amount of mixing contains in this primary valuable metal concentrate with the CaO mol equivalent.

[Claim 7] Melting of a primary valuable metal concentrate is the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery according to claim 1 to 6 performed by the ambient atmosphere or neutral atmosphere in which a melting ambient atmosphere contains the oxygen below the oxygen density in atmospheric air.

[Claim 8] Melting of a primary valuable metal concentrate is the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery according to claim 1 to 7 which performs melting temperature above 1500 degrees C.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the recovery approach of the valuable metal from a used lithium rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithium rechargeable battery is known as a light weight and a cell of high electric capacity. The lithium cobalt multiple oxide which contains cobalt as positive active material is used for this cell. Moreover, researches and developments of the lithium nickel complex oxide which contains nickel as positive active material of high capacity more are furthered in each cell manufacturer company. Therefore, a lithium rechargeable battery contains a valuable metal like cobalt or nickel so much. Therefore, it is very important from a viewpoint of a deployment of a resource to collect valuable metals from a used lithium rechargeable battery.

[0003] Conventionally, as an approach of collecting valuable metals from a used lithium rechargeable battery, primary roast, crushing and sieving, and after roasting the 2nd order, the technique which considers as a solution by the acid dissolution etc. with the usual wet method in order to remove aluminum, and carries out precipitate removal of the aluminum by pH control etc. is indicated by JP,7-207349,A. However, by this approach, in case aluminum is removed, while a lot of aluminum hydroxides of difficulty filterability generate and the recovery of a valuable metal falls, a process becomes complicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the approach of collecting valuable metals from a used lithium rechargeable battery with sufficient yield simple, in view of the above-mentioned situation.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention sifts out the process which roasts a used lithium rechargeable battery and obtains a roast object as a means to attain the above-mentioned purpose, the process which grinds this roast object and obtains a grinding object, and this grinding object. Mix with a lime compound the process which obtains a primary valuable metal concentrate as a minus sieve, and this primary valuable metal concentrate, then fuse, and the slag which this generates is removed. It is the recovery approach of the valuable metal from a used lithium rechargeable battery which consists of a process which collects metal as a secondary valuable metal concentrate.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery of this invention consists of (1) roast process, (2) grinding processes, (3) sieving processes, and (4) melting processes.

[0007] (1) First, \*\*\*\*\* roasts a used lithium rechargeable battery and obtains a roast object. This roast is performed in order for the polyvinylidene fluoride which is the binder of three active materials, such as 6 phosphorus-fluoride acid lithiums which are two electrolyte components, such as porous polypropylene used for one separator, to decompose, burn or volatilize organic materials, such as a N-methyl-2-pyrrolidone which is the solvent of the mixture of four active materials and a binder, and to remove. 350 degrees C or more of roast temperature are 500 degrees C or more preferably. 1000 degrees C is enough as an upper limit. It is returned by the carbon which exists in the interior of a cell so much, and the great portion of lithium cobalt multiple oxide which the above-mentioned organic material is removed by this roast, and also is positive active material, and lithium nickel complex oxide very become easy to become a cobalt metal powder and a nickel metal powder, respectively.

[0008] (2) Grind a grinding process, next the above-mentioned roast object, and obtain a grinding object. The part which is rich in the valuable metal which has become that it is very easy to be ground since this grinding is returned by carbon while a binder and a solvent are removed by the 1 above-mentioned roast among the above-mentioned roast objects, 2) It carries out in order to make easy to separate from the part to which there are few valuable metals, such as aluminium foil used as a positive-electrode charge collector, the copper network and copper foil which are used as a negative-electrode charge collector, and an iron cylinder sheathing can, and they are rich in the 1 above-mentioned valuable metal at the following sieving process the part which is comparatively hard to be ground.

[0009] By the way, the part which the 2 above-mentioned valuable metals have and by which they cannot be ground easily is hard to be ground in the usual grinding to extent which a nominal dimension mixes in the minus sieve of JIS-Z8801 standard sieve 3350 micrometers or less ("a nominal dimension is JIS-Z8801 standard sieve 3350 micrometers or less" is only hereafter called "screen 3350 micrometers or less"). Therefore, it is desirable to grind to extent which a valuable metal sifts out by the screen 3350 micrometers or less at the following sieving process, and is contained in a minus sieve with a sufficient sex (that is, mixing of the valuable metal to a plus sieve is lost mostly). Iron is sifted out at the following sieving process and it can be made to be able to contain in a plus sieve with a sufficient sex by this grinding (that is, mixing of the iron to a minus sieve is lost mostly). If it does not grind to above-mentioned extent, the valuable metal grace of the minus sieve obtained at the following sieving process will fall, or the rate of allocation to the minus sieve of a valuable metal will fall.

[0010] The grinding equipment which is independent, or combines and uses approaches, such as a well-known impact, friction, shear, and compression, can be suitably used for grinding.

[0011] (3) Obtain the primary valuable metal concentrate which sifts out a grinding object to a sieving process pan, and makes cobalt nickel representation as a minus sieve. It is desirable to use a screen 3350 micrometers or less so that the valuable metal in a grinding object may sift out to this primary valuable metal concentrate, and the iron in a grinding object may sift out to a plus sieve and it may be sifted out with a sufficient sex. A screen 3350 micrometers or less can be suitably chosen according to the grinding situation of a grinding object. A too fine screen reduces the yield of a primary valuable metal concentrate. The minimum of the magnitude of a screen has desirable 425 micrometers.

[0012] (4) The minus sieve from which \*\*\*\*\* was obtained contains comparatively a lot of aluminum in addition to a valuable metal. Then, the aluminum contained is removed and a secondary valuable metal concentrate is made to generate. Therefore, the primary valuable metal concentrate which is the obtained minus sieve is mixed with a lime compound, a temperature up is carried out beyond the temperature which the metal component in a primary valuable metal concentrate fuses, the aluminum contained as an impurity is removed in a slag, and metal (alloy of a valuable metal) is collected as a secondary valuable metal concentrate. Under the present circumstances, the aluminum contained as an impurity reacts with the CaO component in the above-mentioned lime compound, and a fluid good aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO system slag generates it at a low-melt point point while it oxidizes.

[0013] Although any lime compounds of the above-mentioned lime compound are usable if a calcium oxide is generated with melting temperature, a calcium hydroxide, a calcium carbonate, and a calcium oxide are effective in practice.

[0014] Since the amount of mixing of a lime compound makes a fluid good slag generate at the low-melt point point describing above, 0.3 to 0.7 times of aluminum molar quantity in a primary valuable metal concentrate are desirable at the CaO mol equivalent. Here, the CaO mol equivalent means the amount which showed the CaO considerable amount converted from the amount of lime compounds per mol. Even if the amount of mixing of the above-mentioned lime compound exceeds 0.7 times at least less than 0.3 times with the CaO mol equivalent, the separation removal from the metal of a slag becomes [ a fluid good slag ] is hard to be generated at a low-melt point point difficult.

[0015] In order that a melting ambient atmosphere may use aluminum as the above-mentioned slag and may not oxidize a valuable metal, it is desirable to consider as the ambient atmosphere or neutral atmosphere containing the oxygen below the oxygen density in atmospheric air.

[0016] Although melting temperature is influenced by the presentation of the primary valuable metal concentrate obtained, in order to make separation removal of a slag good, it is 1500 degrees C or more preferably.

[0017] Since a lot of carbon contains in this valuable metal concentrate, in case the valuable metal which is not returned in a primary valuable metal concentrate is the above-mentioned melting, it is returned with this carbon and it serves as metal. The melting metal which performed slag separation can be suitably used as a

raw material in the well-known refinery process to a valuable metal.

[0018]

[Example] Next, the example of this invention is explained.

[0019] Three [example 1] used lithium rechargeable batteries (the diameter of 18mm, die length of 65mm) were put into the muffle furnace of an atmospheric-air ambient atmosphere, and it roasted over 800 degrees C for 30 minutes. Next, the good cutter (Made in the Ujiie Factory) which is a kind of a shear grinder ground these roast objects. Furthermore, the nominal dimension sifted out and carried out the grinding object using JIS-Z8801 standard sieve which is 1000 micrometers.

[0020] The plus sieve and minus sieve which were obtained by sieving dissolved the test sample for chemical analysis with the aqua regia, and analyzed cobalt, nickel, iron, aluminum, and calcium with atomic absorption analysis (future analysis was also performed by the same approach).

[0021] With the CaO mol equivalent, an extra pure reagent and 2.2g of aluminum 1.60g (0.0593 mols) 0.5 times as many calcium hydroxides as this were added to the minus sieve (the aluminum to contain is 1.60g) obtained by sieving, and it mixed to it, and put into it at alumina crucible. And it fused at 1500 degrees C all over the crucible furnace of an atmospheric-air ambient atmosphere for 1 hour. The melting object cooled after that was divided into metal and a slag, and this metal and slag were analyzed. Metal balance is shown in Table 1.

[0022]

[Table 1]

	C o	N i	F e	A l	C a
全量 (g)	14.40	2.00	27.00	4.40	1.20
篩上 (g)	1.10	0.20	26.90	2.80	-
篩下 (g)	13.30	1.80	0.10	1.60	-
スラグ (g)	0.70	0.10	0.00	1.56	1.18
メタル (g)	12.60	1.70	0.10	0.04	0.02

[0023] Roast, grinding, and sieving were carried out like the [example 2] example 1. The plus sieve and minus sieve which were obtained by sieving as well as an example 1 were also analyzed.

[0024] With the CaO mol equivalent, to the primary valuable metal concentrate (a cobalt nickel concentrate and the aluminum to contain are 1.80g) which is the obtained minus sieve, a reagent and 2.2g of aluminum 1.80g (0.0667 mols) 0.6 times as many calcium oxides as this were added, and it mixed to it, and fused at 1550 degrees C all over the crucible furnace of an atmospheric-air ambient atmosphere for 1 hour. The melting object cooled after that was divided into metal and a slag, and this metal and slag were analyzed like the above. Metal balance is shown in Table 2.

[0025]

[Table 2]

	C o	N i	F e	A l	C a
全量 (g)	14.60	2.00	26.50	4.20	1.57
篩上 (g)	1.20	0.20	26.30	2.40	-
篩下 (g)	13.40	1.80	0.20	1.80	-
スラグ (g)	0.60	0.10	0.00	1.76	1.54
メタル (g)	12.80	1.70	0.20	0.04	0.03

[0026]

[Effect of the Invention] According to the recovery approach of the valuable metal from the used lithium rechargeable battery of this invention, a valuable metal like cobalt or nickel is recoverable from a used lithium rechargeable battery with sufficient yield simple.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158751

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 2 B 7/00

C 2 2 B 7/00

C

23/00

23/00

H 0 1 M 10/54

H 0 1 M 10/54

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-316532

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11月27日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(72) 発明者 阿部 功

愛媛県新居浜市王子町 3-148

(72) 発明者 富岡 大造

愛媛県新居浜市王子町 1-7

(72) 発明者 山平 隆幸

福島県郡山市日和町高倉字下杉 1 番地の 1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(74) 代理人 弁理士 鴨田 朝雄

(54) 【発明の名称】 使用済みリチウム 2 次電池からの有価金属の回収方法

(57) 【要約】

【課題】 使用済みリチウム 2 次電池から有価金属を簡便に収率よく回収する方法を提供する。

【解決手段】 使用済みリチウム 2 次電池を焙焼して焙焼物を得る工程、該焙焼物を粉砕して粉砕物を得る工程、該粉砕物を篩い分けして篩下として 1 次有価金属濃縮物を得る工程、および該 1 次有価金属濃縮物をカルシウム化合物と混合し、次に熔融し、これにより生成するスラグを除去して、メタルを 2 次有価金属濃縮物として回収する工程からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 使用済みリチウム2次電池を焙焼して焙焼物を得る工程、該焙焼物を粉碎して粉碎物を得る工程、該粉碎物を篩い分けして、篩下として1次有価金属濃縮物を得る工程、および該1次有価金属濃縮物をカルシウム化合物と混合し、次に溶融し、これにより生成するスラグを除去して、メタルを2次有価金属濃縮物として回収する工程からなる使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

【請求項2】 焙焼は、350～1000℃で行う請求項1に記載の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

【請求項3】 粉碎は、次の篩い分け工程で呼び寸法が3350μm以下のJIS-Z8801標準篩で有価金属が篩い分け性よく篩下に含まれるように行う請求項1または2に記載の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

【請求項4】 篩い分けは、有価金属が篩下に、鉄分が篩上にそれぞれ篩い分け性よく含まれるように、呼び寸法が3350μm以下のJIS-Z8801標準篩で行う請求項1、2または3に記載の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

【請求項5】 1次有価金属濃縮物を混合するカルシウム化合物は、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>およびCaCO<sub>3</sub>のうちから選ばれる1種、または2種以上の混合物である請求項1～4のいずれかに記載の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

【請求項6】 1次有価金属濃縮物を混合するカルシウム化合物は、混合量がCaOモル当量で該1次有価金属濃縮物中に含有されるAlモル量の0.3～0.7倍である請求項1～5のいずれかに記載の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

【請求項7】 1次有価金属濃縮物の溶融は、溶融雰囲気が大気中酸素濃度以下の酸素を含む雰囲気または中性雰囲気で行う請求項1～6のいずれかに記載の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

【請求項8】 1次有価金属濃縮物の溶融は、溶融温度を1500℃以上で行う請求項1～7のいずれかに記載の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム2次電池は、軽量、高電気容量の電池として知られている。この電池には、正極活物質としてコバルトを含むリチウムコバルト複合酸化物が使用されている。また、より高容量の正極活物質としてニッケルを含むリチウムニッケル複合酸化物の研究開発が

電池メーカー各社で進められている。従ってリチウム2次電池は、コバルトやニッケルのような有価金属を多量に含有する。そのため使用済みリチウム2次電池から有価金属を回収することは、資源の有効利用の観点から極めて重要である。

【0003】従来、使用済みリチウム2次電池から有価金属を回収する方法として、1次焙焼・破碎・篩い分け・2次焙焼した後、アルミニウムを除去するために通常の湿式法により酸溶解などで溶液とし、pH制御などでアルミニウムを沈殿除去する技術が特開平7-207349号公報に開示されている。しかしながら、この方法ではアルミニウムを除去する際、多量の難ろ過性の水酸化アルミニウムが生成して有価金属の回収率が低下すると共に工程が煩雑となる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の事情に鑑み、使用済みリチウム2次電池から有価金属を簡便に収率よく回収する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成する手段として、使用済みリチウム2次電池を焙焼して焙焼物を得る工程、該焙焼物を粉碎して粉碎物を得る工程、該粉碎物を篩い分けして、篩下として1次有価金属濃縮物を得る工程、および該1次有価金属濃縮物をカルシウム化合物と混合し、次に溶融し、これにより生成するスラグを除去して、メタルを2次有価金属濃縮物として回収する工程からなる使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の使用済みリチウム2次電池からの有価金属の回収方法は、(1)焙焼工程、(2)粉碎工程、(3)篩い分け工程、および(4)溶融工程からなる。

## 【0007】(1)焙焼工程

まず、使用済みリチウム2次電池を焙焼して焙焼物を得る。この焙焼は、1)セパレータに用いられている多孔性ポリプロピレンなど、2)電解液成分である6フッ化リン酸リチウムなど、3)活物質の結着剤であるポリフッ化ビニリデンなど、4)活物質と結着剤との合剤の溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンなどの有機材料を分解、燃焼または揮発させて除去するために行う。焙焼温度は、好ましくは350℃以上、より好ましくは500℃以上である。上限は1000℃で十分である。この焙焼により、上記有機材料が除去される他に、正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物およびリチウムニッケル複合酸化物の大部分が、電池内部に多量に存在するカーボンにより還元されてそれぞれコバルトメタル粉粒、ニッケルメタル粉粒に非常になり易くなる。

## 【0008】(2)粉碎工程

次に、上記焙焼物を粉碎して粉碎物を得る。この粉碎



は、上記焙焼物のうち1)上記焙焼により結着剤や溶剤が除去されるとともにカーボンにより還元されるため非常に粉碎され易くなっている有価金属に富む部分と、2)正極集電体として用いられるアルミニウム箔、負極集電体として用いられる銅ネット・銅箔、鉄製の円筒外装缶などの、有価金属が少なくして上記1)有価金属に富む部分よりも比較的粉碎され難い部分とを、次の篩い分け工程で分離し易くするために行う。

【0009】ところで、上記2)有価金属が少なくして粉碎され難い部分は、通常の粉碎では、呼び寸法が3350  $\mu\text{m}$ 以下のJIS-Z8801標準篩の篩下に混入する程度までは粉碎され難い（「呼び寸法が3350  $\mu\text{m}$ 以下のJIS-Z8801標準篩」を以下、単に「3350  $\mu\text{m}$ 以下の篩」という）。そのため、次の篩い分け工程で3350  $\mu\text{m}$ 以下の篩で有価金属が篩い分け性よく篩下に含まれる（すなわち、篩上への有価金属の混入をほぼなくす）程度まで粉碎を行うのが好ましい。この粉碎により、次の篩い分け工程で鉄分を篩い分け性よく篩上に含ませる（すなわち、篩下への鉄の混入をほぼなくす）ことができる。上記程度まで粉碎を行わないと、次の篩い分け工程で得られる篩下の有価金属品位が低下する、あるいは有価金属の篩下への配分率が低下する。

【0010】粉碎には、周知の衝撃、摩擦、せん断、圧縮などの方法を単独で、もしくは組み合わせて利用する粉碎装置を適宜使用できる。

#### 【0011】(3) 篩い分け工程

さらに、粉碎物を篩い分けして篩下としてコバルト・ニッケルを代表とする1次有価金属濃縮物を得る。この1次有価金属濃縮物に粉碎物中の有価金属が、また篩上に粉碎物中の鉄分が篩い分け性よく篩い分けられるように、3350  $\mu\text{m}$ 以下の篩を使用することが好ましい。3350  $\mu\text{m}$ 以下の篩は、粉碎物の粉碎状況によって適宜選択することができる。過度に細かい篩は、1次有価金属濃縮物の収率を低下させる。篩の大きさの下限は、425  $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0012】(4) 溶融工程

得られた篩下は、有価金属以外に比較的多量のアルミニウムを含有している。そこで、含まれるアルミニウムを除去して2次有価金属濃縮物を生成させる。そのため、得られた篩下である1次有価金属濃縮物をカルシウム化合物と混合し、1次有価金属濃縮物中の金属成分が溶融する温度以上に昇温して、不純物として含有するアルミニウムをスラグ中に除去し、金属（有価金属の合金）を2次有価金属濃縮物として回収する。この際、不純物として含有するアルミニウムは酸化されるとともに上記カルシウム化合物中のCaO成分と反応して低融点で流動性の良好なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系スラグが生成する。

【0013】上記カルシウム化合物は、溶融温度で酸化

カルシウムを生成するものであれば、どのようなカルシウム化合物でも使用可能であるが、実際上は、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウムが有効である。

【0014】カルシウム化合物の混合量は、上記低融点で流動性の良好なスラグを生成させるためにCaOモル当量で1次有価金属濃縮物中のAlモル量の0.3～0.7倍が好ましい。ここで、CaOモル当量とは、カルシウム化合物量から換算したCaO相当量をモル単位で示した量を意味する。上記カルシウム化合物の混合量がCaOモル当量で0.3倍未満でも、0.7倍を超えても、低融点で流動性の良好なスラグが生成され難くスラグの金属からの分離除去が困難となる。

【0015】溶融雰囲気は、アルミニウムを上記スラグとし、かつ有価金属を酸化しないために、大気中酸素濃度以下の酸素を含む雰囲気または中性雰囲気とするのが好ましい。

【0016】溶融温度は、得られる1次有価金属濃縮物の組成に影響されるが、スラグの分離除去を良好にするために好ましくは1500℃以上である。

【0017】1次有価金属濃縮物中の未還元の有価金属は、該有価金属濃縮物中に多量のカーボンが含有されるため、上記溶融の際このカーボンで還元され金属となる。スラグ分離を行った溶融金属は、有価金属に対する公知の精錬プロセスにおける原料として適宜使用することができる。

#### 【0018】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

【0019】〔実施例1〕使用済みリチウム2次電池（直径18mm、長さ65mm）3個を大気雰囲気のマッフル炉中に静置し、800℃で30分焙焼した。次にこれらの焙焼物をせん断粉碎機の一つであるグッドカッター（株）氏家製作所製）で粉碎した。さらに、呼び寸法が1000  $\mu\text{m}$ のJIS-Z8801標準篩を用いて粉碎物を篩い分けした。

【0020】篩い分けにより得られた篩上および篩下は、分析試料を王水により溶解し、原子吸光分析法によりコバルト、ニッケル、鉄、アルミニウムおよびカルシウムを分析した（以後の分析も同様の方法で行った）。

【0021】篩い分けにより得られた篩下（含有されるアルミニウムは1.60g）に、CaOモル当量でアルミニウム1.60g（0.0593モル）の0.5倍の1級試薬・水酸化カルシウム2.2gを添加、混合しアルミナ坩堝に入れた。そして、大気雰囲気の坩堝炉中で1500℃で1時間溶融した。その後冷却した溶融体を金属とスラグに分離し、この金属およびスラグを分析した。金属バランスを表1に示す。

#### 【0022】

【表1】

	C o	N i	F e	A l	C a
全量 (g)	14.40	2.00	27.00	4.40	1.20
篩上 (g)	1.10	0.20	26.90	2.80	-
篩下 (g)	13.30	1.80	0.10	1.60	-
スラグ (g)	0.70	0.10	0.00	1.56	1.18
メタル (g)	12.60	1.70	0.10	0.04	0.02

【0023】〔実施例2〕実施例1と同様にして焙焼、  
粉砕、篩い分けをした。篩い分けにより得られた篩上お  
よび篩下も、実施例1と同様にして分析した。

【0024】得られた篩下である1次有価金属濃縮物  
(コバルト・ニッケル濃縮物、含有されるアルミニウム  
は1.80g)に、CaOモル当量でアルミニウム1.  
80g(0.0667モル)の0.6倍の試薬・酸化力\*

10\*ルシウム2.2gを添加、混合し、大気雰囲気の坩堝炉  
中で1550℃で1時間熔融した。その後冷却した熔融  
体をメタルとスラグに分離し、このメタルおよびスラグ  
を上記と同様にして分析した。メタルバランスを表2に  
示す。

【0025】

【表2】

	C o	N i	F e	A l	C a
全量 (g)	14.60	2.00	26.50	4.20	1.57
篩上 (g)	1.20	0.20	26.30	2.40	-
篩下 (g)	13.40	1.80	0.20	1.80	-
スラグ (g)	0.60	0.10	0.00	1.76	1.54
メタル (g)	12.80	1.70	0.20	0.04	0.03

【0026】

【発明の効果】本発明の使用済みリチウム2次電池から  
の有価金属の回収方法によれば、使用済みリチウム2次

電池からコバルトやニッケルのような有価金属を簡便に  
収率よく回収することができる。